

(15) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(11) DE 3901717 A1

(7) Aktenzeichen: P 39 01 717.6
(7) Anmeldetag: 21. 1. 89
(43) Offenlegungstag: 26. 7. 90

(5) Int. Cl. 5:
C 08 L 77/00

C 08 K 5/16
C 08 J 3/20
D 01 F 1/02
// (C08K 5/16,5:34,
5:29,5-21,
5:20)D06P 3/24,1/39

DE 3901717 A1

(7) Anmelder: Sandoz-Patent-GmbH, 7850 Lörrach, DE	US 33 00 448 US 32 96 216
(7) Erfinder: Kaul, Bansi Lal, Dr., Biel-Benken, CH; Vougioukas, Angelos-Elie, Dr., St.-Louis, FR	GB-Zeitschriften: Derwent Abstracts: Ref. 86-135563/21 zu JP 61 073735; Ref. 26577K/11 zu Jp 58 021424; Ref. 34909X/19 zu Jp 51 034994; Ref. 70422V/40 zu JP 74 033594; Ref. 70421V/40 zu Jp 74 033593; Ref. 65490V/37 zu JP 74 030712; Ref. 22872Y/13 zu JP 52 022049; Ref. 72167U-AEF zu JP 73 38338; Ref. 63726U-AF zu JP 73 33769; Ref. 63725U-AF zu JP 73 33768; Ref. 61731U-AEF zu JP 73 32617; Ref. 54229U-AEF zu JP 73 28972; Ref. 35279V/19 zu JP 48 080200; Ref. 56271T-AEF zu JP 72 23690; Ref. 16644T-AEF zu JP 72 08179;
(5) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:	
DE-AS 12 33 212	
DE-OS 38 31 202	
DE-OS 35 04 143	
DE-OS 34 39 045	
DE-OS 19 43 252	
DE-OS 19 43 251	
DE-OS 19 05 098	
DE-OS 17 70 754	
DE-OS 15 70 902	
FR 20 20 211	
US 43 70 431	
US 36 32 363	

(5) Synthetische Polyamide mit verbesselter Anfärbarkeit

Synthetische Polyamide, die eine geringe Menge mindestens einer Amino- oder Iminoverbindung, mit mindestens einer Cycloalkyl-, aromatischen oder heteroaromatischen Gruppierung im Molekül, enthalten, weisen eine merklich verbesserte Anfärbarkeit auf.

DE 3901717 A1

Beschreibung

Es wurde gefunden, daß man die Anfärbarkeit von synthetischen Polyamiden ganz wesentlich verbessern kann, wenn man in diese eine oder mehrere Verbindungen, die mindestens eine Amino- oder Iminogruppe und mindestens eine cycloaliphatische, aromatische oder heteroaromatische Gruppierung enthalten, einbringt. Mit diesen so behandelten Polyamiden erhält man insbesondere beim Ausziehfärben, aber auch beim Klotzen (Foulardieren) und Bedrucken brillantere und intensivere Färbungen als mit unbehandelten synthetischen Polyamiden. Hinzu kommt noch, daß die Färbungen und Drucke auf den erfahrungsgemäß hergestellten synthetischen Polyamiden bessere Echtheiten, insbesondere bessere Naßechtheiten aufweisen.

Vorzugsweise haben die eingesetzten Verbindungen ein Molekulargewicht zwischen 200 und 1500, insbesondere zwischen 400 und 1000, und sind von Sulfonsäuregruppen frei.

Unter synthetischen Polyamiden sind sämtliche bekannten Kunststoffe dieser Art zu verstehen, insbesondere die Polykondensate oder Polymerisate aus Dicarbonsäuren und Diaminen, z. B. aus Adipinsäure und Hexamethylenediamin, aus Lactamen, z. B. *c*-Caprolactam, oder aus Aminocarbonsäuren, z. B. ω -Aminoundecansäure. Die mit den erfahrungsgemäß verwendeten Verbindungen vermischtene Polyamidschmelze wird in üblicher Weise verformt, z. B. in Schmelzspinn-, Spritzguß-, Strangspritz- oder Folienblasmaschinen.

Bevorzugte, erfahrungsgemäß einsetzbare Verbindungen sind z. B.:

1. 1,3,5-Tri-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidy-4')-trimesinsäuretriamid,
2. 2,4,6-Tri-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidy-4'-amino)-triazin,
3. Bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidy-4'-aminocarbonyl-paraphenylen)-terephthalsäurediamid,
4. Bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidy-4')-terephthalsäurediamid sowie die Verbindungen der Formeln

25

30

35

40

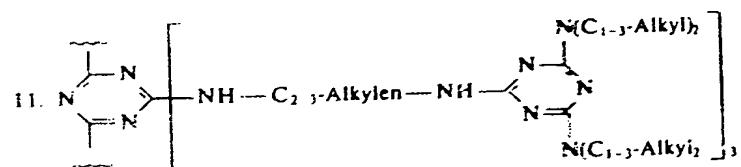
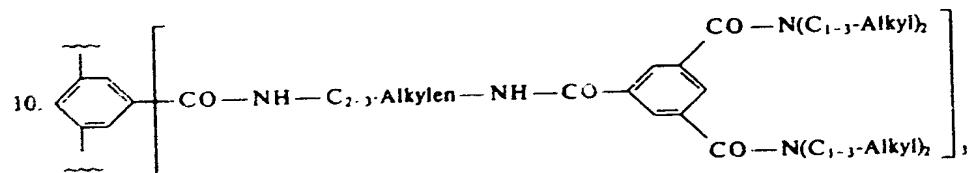
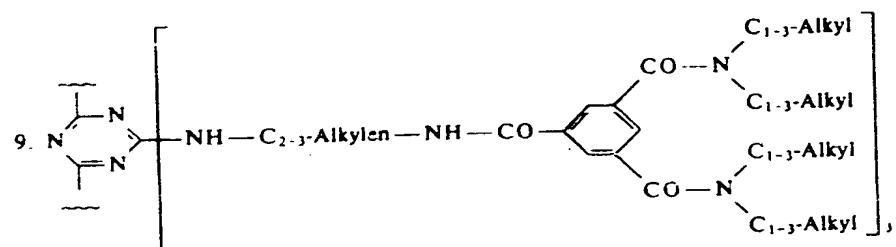
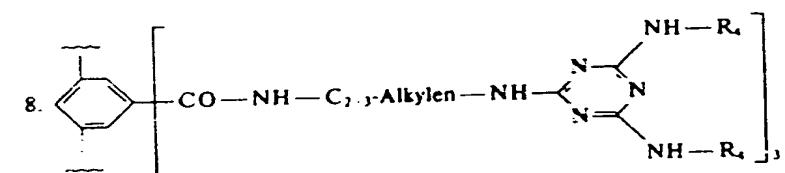
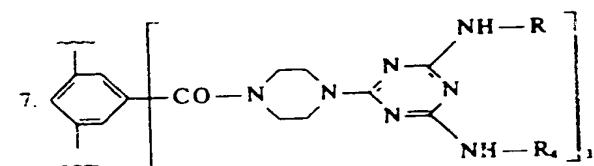
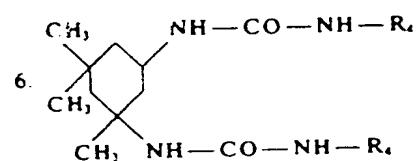
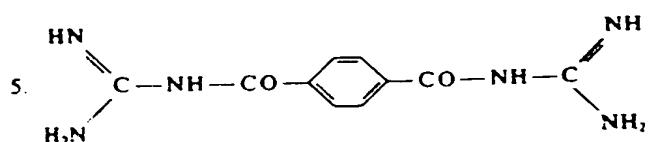
45

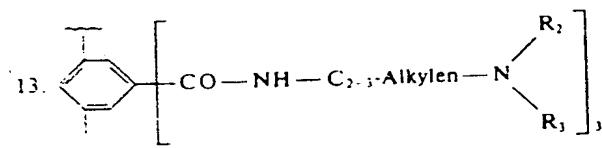
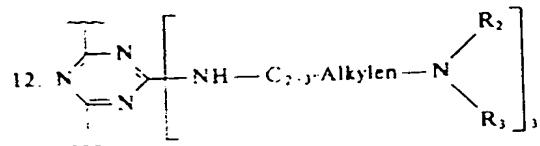
50

55

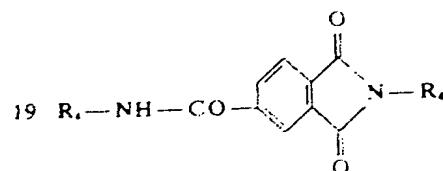
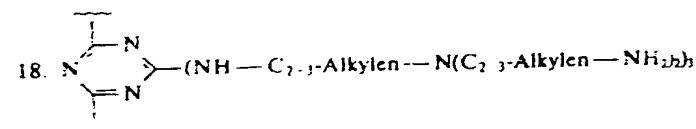
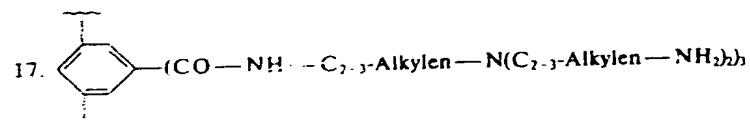
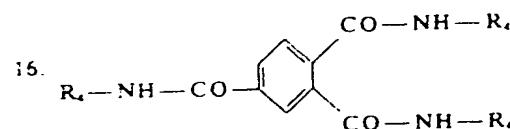
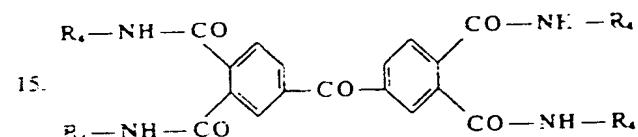
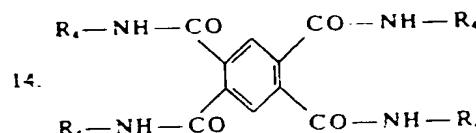
60

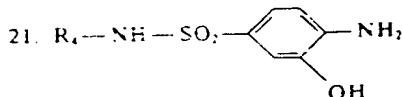
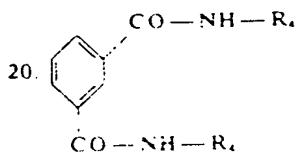
65



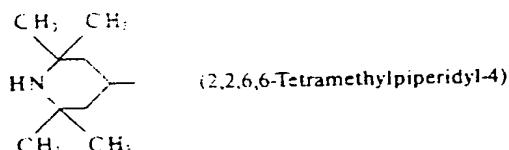


R₂ und R₃ bedeuten in Formel 12 und 13 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-3-Alkyl





wobei R_1 in den obigen Formeln immer eine Gruppe der Formel



ist und alle genannten Alkyl- und Alkylenreste 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthalten und gesättigt oder verzweigt sein können.

Es ist eine selbstverständliche Voraussetzung, daß die erfundungsgemäß verwendbaren Verbindungen die hohe Hitzebelastung beim Vermischen mit den geschmolzenen synthetischen Polyamiden ohne Zersetzung (Versärfung) überstehen müssen.

(Verfärbung) überstehen müssen. Im allgemeinen verwendet man 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gewichtsprozent der genannten Amino- oder Iminoverbindungen bezogen auf das Gewicht der zu behandelnden synthetischen Polyamide. Das Vermischen erfolgt auf eine dem Fachmann geläufige Weise, z. B. in einem Extruder, vorzugsweise in einer Schmelzspinnmaschine.

Die Herstellung der erfahrungsgemäß verwendbaren Verbindungen zur Verbesserung der Anlaßbarkeit von synthetischen Polyamiden erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren.

Die erfundungsgemäß hergestellten, modifizierten synthetischen Polyamide lassen sich zu Fasern, Fäden oder daraus verfertigter Artikeln (z.B. Garne, Gewebe, Gewirke, Non-wovens) verarbeiten, sehr gut mit den üblicherweise für synthetische Polyamide verwendeten Farbstoffen (vorzugsweise anionischen, insbesondere Metallkomplex-Farbstoffen) färben, klotzen (foulardieren) oder bedrucken. Insbesondere beim Ausziehfärben, aber auch beim Klauen und Bedrucken, erhält man Färbungen, die denen mit der gleichen Menge des gleichen Farbstoffs, auf nicht modifiziertem synthetischen Polyamidsfasermaterial hergestellten Färbungen in der Brillanz, Farbtiefe und in den Naßbeziehkeiten merklich überlegen sind.

Beispiel 1

c) Herstellung der Verbindung der Formel 1,3,5-Tri-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4')-trimesinsäuretriamid

42.0 g Trimesinsäure werden in Gegenwart katalytischer Mengen (3 ml) Dimethylformamid mit 144.0 ml Thionylchlorid 5 Stunden auf 80°C erhitzt, danach das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, das gebildete Trimesinsäurechlorid in 500 ml Dioxan gelöst, unter Röhren durch Zutropfen mit insgesamt 187.2 g 2,2,6,6-Tetra-tert-butyl-4-aminopiperidin versetzt, wobei ständig Dioxan (im ganzen 2000 ml) zugefügt wird um die Rührbarkeit der Reaktionsmischung, deren Temperatur nie über 30°C steigen darf, zu gewährleisten. Danach wird die Reaktionsmischung unter Rückflußkühlung 48 Stunden gekocht, der Rückstand filtriert, mit Aceton gewaschen, in ca. 1000 ml Wasser gelöst mit Sodalösung (bei pH 10 bis 11) wieder ausgefällt, filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 89.2 g = 72%) eines weißen Pulvers mit einem Schmelzpunkt > 320°C.

b) Herstellung eines erfindungsgemäß modifizierten synthetischen Polyamids

100 Teile Poly- α -caprolactam in Form eines Pulvers werden mit 1,5 Teilen der gemäß 2) erhaltenen Verbindung in einem Trommelmischer vermischt. Das Pulver verteilt sich nach kurzer Zeit sehr gleichmäßig. Nach ca. 10 Minuten wird das Gemisch 16 Stunden bei 120°C getrocknet, in eine Schmelzspinnmaschine eingebracht und nach 8minütiger Verweilzeit bei 275–280°C unter Stickstoffatmosphäre zu Fasern versponnen.

Die Fasern werden (auf übliche Weise) im Ausziehverfahren 0,5%ig mit dem Farbstoff C. I. Acid Red 216 aufgefärbt.

Die sehr tief rot gefärbten Fasern weisen eine hervorragende Brillanz, bei sehr guter Wasch-, Licht- und Reibechtheit auf. Auf gleiche Weise gefärbte, nicht erfundungsgemäß modifizierte Poly-*c*-caprolactamfasern weisen eine wesentlich geringere Farbliebe und Brillanz und merklich geringere Echtheiten auf.

An Stelle von C. I. Acid Red 216 können auch die folgenden Farbstoffe, mit etwa demselben Erfolg verwendet werden:

- 5 C. I. Acid Blue 80.
- C. I. Acid Yellow 155.
- C. I. Acid Violet 66.
- C. I. Acid Blue 230.
- C. I. Acid Red 151.
- C. I. Acid Blue 260.
- 10 C. I. Acid Orange 169.
- C. I. Acid Green 28 und
- C. I. Acid Red 119.

Patentansprüche

- 15 1. Synthetische Polyamide mit verbesserter Anfärbarkeit, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer Amino- oder Iminogruppe und mindestens einer cycloaliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Gruppierung enthalten.
- 20 2. Verfahren zur Herstellung von synthetischen Polyamiden mit verbesserter Anfärbarkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man die unbehandelten synthetischen Polyamide in der Schmelze mit einer oder mehreren Verbindungen, die mindestens eine Amino- oder Iminogruppe und mindestens eine cycloaliphatische, aromatische oder heteroaromatische Gruppierung enthalten, vermischt.

25

30

35

40

45

50

55

60

65